

IAP20 Rec'd PGT/PTO 30 DEC 2005

**COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR  
DESHYDROGENOCONDENSATION EN PRESENCE  
D'UN CATALYSEUR METALLIQUE**

5

Société dite : RHODIA CHIMIE

**Abrégé du contenu technique de l'invention**

- 10 L'invention concerne une composition silicone réticulable par déshydrogéné-condensation entre motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  et  $\equiv\text{SiOH}$ , employant un complexe catalytique de l'iridium susceptible d'être obtenu en faisant réagir ensemble :
- d'une part un complexe de l'iridium de formule (I) :



- 15 dans laquelle :

A/ n est 1 ou 2 et:

si n est 1,  $\Sigma$  est un ligand LX radicalaire à 3 électrons,

si n est 2,  $\Sigma$  est un ligand radicalaire X à 1 électron se comportant comme un ligand LX à 3 électrons avec les deux atomes d'iridium

- 20 B/  $\Sigma'$ , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent chacun un ligand L à 2 électrons,
- d'autre part un ligand  $\Sigma_d$  choisi parmi  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{NR}_3$ , les carbènes et les organophosphorés.

25

COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR DESHYDROGENOCONDENSATION  
EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE

La présente invention est relative à des compositions silicone réticulables par déshydrogéné-condensation entre motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  et  $\equiv\text{SiOH}$ , employant un complexe  
5 de l'iridium comme catalyseur. Elle concerne aussi un procédé de préparation y relatif, les matériaux réticulés ainsi obtenus, ainsi que les articles revêtus, ou constitués, de ces matériaux.

L'invention concerne donc le domaine de la catalyse des réactions de déshydrogénécondensation permettant la polymérisation/réticulation de silicone. Les  
10 espèces réactives en jeu sont des monomères, oligomères, et/ou polymères de nature polyorganosiloxane (POS).

Les motifs réactifs concernés dans ces espèces sont d'une part les motifs  $\equiv\text{SiH}$  et d'autre part les motifs  $\equiv\text{SiOH}$ . La déshydrogénécondensation entre ces espèces et ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  et à la libération  
15 d'hydrogène gazeux. Cette déshydrogénécondensation est une alternative aux voies de polymérisation/réticulation connues dans le domaine des silicones, à savoir la voie polyaddition  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{Si-alcényle}$  (vinyle), ainsi qu'à la voie polycondensation  $\equiv\text{SiOR}/\equiv\text{SiOR}$  (avec  $\text{R} = \text{alkyle}$ ). Toutes ces voies de polymérisation / réticulation conduisent à des produits silicones plus ou moins polymérisés et plus ou moins réticulés,  
20 qui peuvent constituer des produits utilisables dans de multiples applications : adhésifs, produits d'étanchéification, produits de jointage, apprêt d'adhésion, revêtements anti-adhérents, mousses...

Les applications plus particulièrement visées par l'invention sont les revêtements élastomères silicones réticulés utiles comme revêtements anti-adhésifs sur différents  
25 supports solides, par exemple des supports souples (fibreux en papier ou tissu e.g.) ou non fibreux, tels que les films polymères (polyester ou polyoléfine e.g.), ou bien encore des supports en aluminium ou en tout autre métal tel que le fer blanc.

Une autre application plus spécialement concernée par l'invention vise les mousses silicones réticulées.

30 La réaction de déshydrogénécondensation fait appel à des catalyseurs métalliques à base de platine, de rhodium, de palladium, de ruthénium, de bore ou d'iridium, les catalyseur au platine étant les plus courants (FR-B-1 209 131, US-B-4,262,107, EP-A-1 167 424, FR-A-2 806 930).

FR-B-1 209 131 divulgue notamment la réaction entre un silanol  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  et un  
35 diorganosiloxane  $[(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}]$  avec  $\text{Me} = \text{méthyle}$  et  $\text{Ph} = \text{phényle}$ , par

déshydrogénécondensation en présence d'acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) qui conduit à un polydiorganosiloxane à motif D :  $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}-$  de type diméthyl ou diphenyl. Cette réaction produit un dégagement rapide d'hydrogène.

US-B-4,262,107 concerne une composition silicone de type polyorganosiloxane (POS), comportant plus précisément un polydiméthylsiloxane à extrémités silanol et un réticulant constitué par un POS à motifs  $\equiv\text{SiH}$  dans la chaîne et à extrémités triméthylsilyle, un catalyseur constitué par un complexe du rhodium ( $\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$ ), ainsi qu'un inhibiteur de réticulation (par exemple diéthylmaléate, diéthylacétylène dicarboxylate, triallylisocyanurate, acétate de vinyle).

EP-A-1 167 424 et US-A-2002/0013441 décrivent l'obtention de copolymères silicones blocs linéaires par déshydrogénécondensation de polymères POS à extrémités silanol et de POS aromatique à extrémités  $\equiv\text{SiH}$  en présence d'un catalyseur métallique. Les catalyseurs d'hydrosilylation conviennent, et il est possible d'employer les métaux platine, rhodium, palladium, ruthénium et iridium, de préférence platine, et des composés de ces métaux. Il s'agit surtout d'un complexe du platine tel que le catalyseur de Karstedt.

FR-A-2 806 930 concerne l'utilisation de dérivés de Bore de type Tris (pentafluorophényl)borane.

Il serait d'une grande utilité de disposer d'un panel plus étendu de catalyseurs de déshydrogénécondensation, et notamment de catalyseurs permettant d'optimiser la cinétique de la réaction et le rapport concentration/efficacité du catalyseur. L'invention a donc pour objectif de proposer de nouveaux catalyseurs de déshydrogénécondensation particulièrement performants.

Un autre objectif de l'invention est de proposer de catalyseurs à coût de revient moins élevé que les catalyseurs au platine.

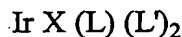
Un autre objectif de l'invention est de proposer un panel de catalyseurs faciles à préparer de façon à offrir plus facilement le catalyseur le mieux adapté à telle ou telle réaction et/ou dans telles ou telles conditions opératoires.

Un autre objectif de l'invention est de proposer des catalyseurs ayant des températures d'activation modérées (mobilisation d'une faible quantité d'énergie pour la catalyse de la déshydrogénécondensation :  $0^\circ\text{C} < 150^\circ\text{C}$ ), et/ou permettant un meilleur contrôle du dégagement d'hydrogène gazeux, de la qualité du produit polymérisé et/ou du réseau réticulé, et/ou enfin permettant de limiter les réactions secondaires.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de proposer des

compositions silicone  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  polymérisables ou réticulables par déshydrogénécondensation en présence d'un tel catalyseur.

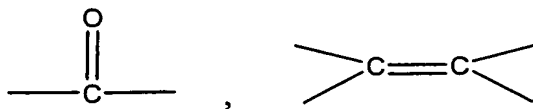
La demande de brevet PCT/FR02/01340 déposée le 18 avril 2002 (et non publiée à la date de dépôt de la présente demande), décrit des compositions silicone réticulant par déshydrogénécondensation et utilisant comme catalyseur un complexe de l'iridium répondant à la formule suivante (I') :



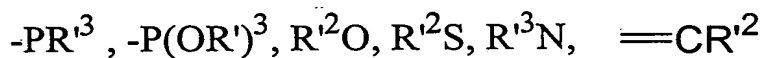
dans laquelle :

- o Ir est un atome d'Iridium de valence I ou III
- o X représente un ligand à un électron, de préférence choisi dans le groupe comprenant les halogènes, l'hydrogène, un acétate, un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, CN, RO, RS,  $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{R}_2\text{P}$  avec R correspondant à un motif alkyle, aryle ou arylalkyle
- o L et L' représentent indépendamment un ligand à deux électrons, de préférence choisis dans le groupe comportant :

- les radicaux hydrocarbonés comprenant au moins un motif:



- les radicaux :



avec R' représentant indépendamment un groupement aromatique ou hétéroaromatique, substitué ou non, ou bien encore un radical alkyle, aryle ou arylalkyle ,

- $\text{C}_n\text{H}_{n+1}-$  ( avec n entier naturel positif), correspondant de préférence à  $\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Cette demande de brevet PCT/FR02/01340 cite en particulier le complexe de Vaska  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{triphénylphosphine})_2$ .

Les objectifs énoncés supra, ainsi que d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une composition silicone réticulable par déshydrogéné-condensation, cette composition comprenant :

- o -A- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane

ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  ;

- o -B- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  ;
- o -C- au moins un complexe catalytique ;
- 5 o -D- éventuellement au moins un inhibiteur ou retardateur de réticulation ;
- o -E- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane (POS) ;
- o -F- éventuellement au moins une charge ;

caractérisée en ce que le complexe catalytique -C- est un complexe de l'iridium

10 obtenu en faisant réagir ensemble :

-C1- d'une part un complexe de l'iridium de formule (I) :



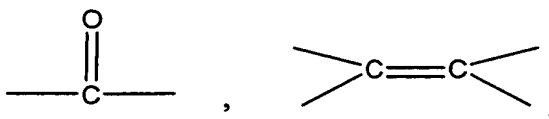
dans laquelle :

1/ n est 1 ou 2 et:

- 15 (a) si n est 1,  $\Sigma$  est un ligand LX radicalaire à 3 électrons (suivant la définition donnée dans l'ouvrage « Chimie Organométallique » de Didier Astruc, publié en 2000 par EDP Sciences, Cf. notamment Chapitre 1, « Les complexes monométalliques », pages 31 et suivantes), en particulier un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un  $\beta$ -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un
- 20 dithiocarbamate, d'un acide carboxylique, plus particulièrement un dérivé de l'acétylacétone ou d'un composé allylé; on peut citer notamment les ligands acétylacétonato, allyle, cyclopropényle, carboxylato, carbamato, dithiocarbamato, plus particulièrement acétylacétonato et allyle, de préférence acétylacétonato ;
- (b) si n est 2,  $\Sigma$  est du type ligand radicalaire X à 1 électron (suivant la définition
- 25 donnée dans l'ouvrage Chimie Organométallique référencé supra), ayant un comportement particulier en présence des atomes d'iridium ; ce ligand ponté les 2 atomes d'iridium et peut être considéré comme un ligand X à 1 électron pour 1 atome d'iridium et comme un ligand LX à 3 électrons pour l'ensemble des 2 atomes d'iridium ; il peut notamment être choisi notamment parmi les halogéno,
- 30 alcoxy, aryloxy, de préférence halogéno, plus particulièrement chloro, ou alcoxy ;

2/  $\Sigma'$ , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent chacun un ligand L à

- 2 électrons (suivant la définition donnée dans l'ouvrage Chimie Organométallique référencé supra), par exemple : les donneurs d'un doublet de liaison  $\pi$ , tels que oléfines, alcynes, doubles liaisons C=O d'un aldéhyde ou d'une cétone, C=N, C=S ; les donneurs d'un doublet de liaison  $\sigma$ , tels que les liaisons H-H (dihydrogène), les liaisons H-Si notamment dans les silanes (H-SiR<sub>3</sub>) ; les ligands choisis dans le groupe suivant : organophosphorés, R<sub>2</sub>O, R<sub>2</sub>S, NR<sub>3</sub>, THF ; les ligands organophosphorés sont notamment de type P(OR)<sub>p</sub>(R)<sub>q</sub> avec p et q allant de 0 à 3, sachant que p+q = 3, de préférence phosphines PR<sub>3</sub> et phosphites P(OR)<sub>3</sub> (les groupements R sont tels que définis plus loin sous -C2- ;
- 10 les ligands  $\Sigma'$  préférés sont les groupes hydrocarbonés comprenant au moins un motif



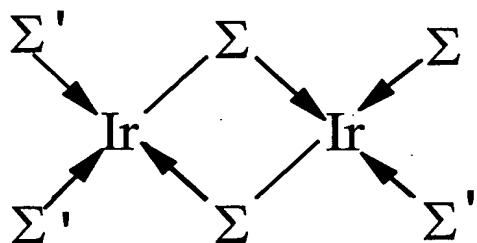
ceux du dernier type étant les plus préférés, comme par exemple le cyclooctène ;

- on peut préciser que les groupes hydrocarbonés peuvent être linéaires, ramifiés, aromatiques ou (poly)cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. O, S, N), comportant de 2 à 18 C ; il peut s'agir de ligands comportant deux de ces motifs (de préférence identiques) capables de se lier à l'atome d'iridium (dans ce cas les deux fonctionnalités  $\Sigma'$  sont de préférence fournies par une seule et même molécule reliée à l'iridium par ses deux fonctions donneuses d'électrons), par exemple un
- 20 composé cyclique présentant deux doubles liaisons, e.g. le 1,5-cyclooctadiène, ou un diène présentant des doubles liaisons éloignées (« diène éloigné »). Ainsi, le 1,5-cyclooctadiène est une modalité préférée ;

- C2- d'autre part un ligand  $\Sigma_d$  choisi parmi R<sub>2</sub>S, R<sub>2</sub>O, NR<sub>3</sub>, les carbènes (voir par exemple W.A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002, 41, 1290-1309), les organophosphorés, notamment de formule P(OR)<sub>p</sub>(R)<sub>q</sub> avec p et q allant de 0 à 3, sachant que p+q = 3, de préférence phosphines PR<sub>3</sub> et phosphites P(OR)<sub>3</sub> ; formules dans lesquelles les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 30 C, de préférence de 1 à 12 C ; alkyle comportant un
- 30 ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C ; aryle ou aralkyle, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques

ou hétéroaromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C ; les cycles peuvent éventuellement être substitué(s) par un ou plusieurs, notamment de 1 à 2, groupes tels que alcoxy, halogénure, amino, alkyle linéaire ou ramifié, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C ; il peut notamment s'agir d'un radical phényle, éventuellement substitué comme indiqué supra.

Suivant un mode de réalisation préféré, le complexe de l'iridium est un complexe dimère ( $n = 2$ ) de formule (I') suivante :

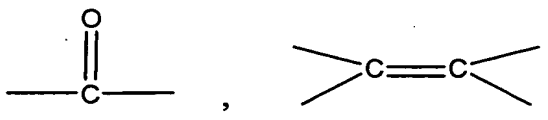


dans laquelle  $\Sigma$  et  $\Sigma'$  ont les significations données supra, avec les préférences indiquées supra au regard de la formule (I).

Suivant un mode de réalisation particulier, le complexe catalytique -C- est obtenu par réaction entre :

d'une part C1bis/ un complexe dimère de formule (I'), dans laquelle :

- $\Sigma$  est un ligand radicalaire X à 1 électron choisi parmi les halogéno, alcoxy, aryloxy, de préférence halogéno, plus particulièrement chloro, ou alcoxy,
- $\Sigma'$  sont des ligands L à 2 électrons formés de groupes hydrocarbonés comprenant au moins un motif



de préférence de groupes hydrocarbonés comprenant le second motif, plus préférentiellement avec les deux  $\Sigma'$  portés par le même atome Ir étant portés par la même molécule, e.g. le 1,5-cyclooctadiène,

et d'autre part C2bis/ un ligand  $\Sigma_d$  choisi parmi  $R_2S$ ,  $R_2O$ ,  $NR_3$ , les carbènes et plus particulièrement les organophosphorés, notamment de formule  $P(OR)_p(R)_q$  avec p et q allant de 0 à 3, sachant que  $p+q = 3$ , de préférence phosphines  $PR_3$  et phosphites  $P(OR)_3$ , avec R comme défini supra, notamment R représentant des groupes aryle ou aralkyle identiques ou différents, de préférence identiques, comprenant un ou plusieurs cycles

aromatiques ou hétéroaromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, e.g. phényle. Ce ou ces cycles peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes tels que alcoxy, halogénure, amino et alkyle linéaire ou ramifié comme vu supra.

- 5        Suivant un mode de réalisation préféré, le complexe dimère de l'iridium (I') est le dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)diiridium(I) de formule  $[\text{IrCl}(\text{cyclooctadiène})]_2$ . Il s'agit d'un produit commercial.

Suivant un mode de réalisation préféré, le ligand  $\Sigma_d$  est la triphénylphosphine (TPP). A titre d'exemple, on peut aussi citer la tris(paraméthoxyphényl)phosphine.

- 10       Suivant un mode de réalisation préféré, le complexe catalytique -C- est le produit du mélange du dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)diiridium(I) et de la TPP.

- Comme indiqué infra, le complexe catalytique -C- est de préférence obtenu en faisant réagir les espèces susmentionnées à la température ambiante, e.g. aux alentours de 25 °C et à l'air libre, éventuellement en présence d'un solvant permettant, s'il y a lieu, de  
15       solubiliser les espèces réactives. Il est bien entendu que des conditions réactionnelles différentes peuvent être appliquées de manière équivalente, de manière à obtenir un complexe catalytique conforme.

- La mise en œuvre d'un tel complexe catalytique -C- permet de catalyser efficacement la réaction de déshydrogénécondensation entre espèces siloxaniques  $\equiv\text{SiH}$  et  
20        $\equiv\text{SiOH}$ , dans des conditions douces de température, en général à des températures inférieures à 150°C, notamment à 100°C et éventuellement à la température ambiante. Des réseaux ou des polymères silicones sont ainsi obtenus en quelques minutes, avec des rapports  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  variables.

- Les complexes catalytiques judicieusement sélectionnés conformément à  
25       l'invention sont performants et économiques, notamment au regard des catalyseurs à base de platine.

- Il est très simple de tester différents couples complexe de l'iridium-ligand  $\Sigma_d$  et d'observer leurs propriétés et comportements. Comme cela est illustré dans la partie  
exemples, la préparation du complexe catalytique ne requiert pas de procédé complexe ni  
30       de conditions opératoires critiques. Il suffit par exemple de préparer un mélange d'un complexe de l'iridium et d'un ligand  $\Sigma_d$  à tester, éventuellement de mettre ce mélange en solution dans un solvant tel que du toluène dans le cas où les espèces de départ sont sous forme solide, puis de mélanger le tout avec une composition silicone comprenant au moins



un POS A et un POS B selon l'invention, éventuellement un retardateur de réticulation, et d'observer le temps de réticulation à température ambiante et/ou à température plus élevée, e.g. dans des conditions de température voisines de l'application pratique recherchée. Les phosphites et phosphines sont par exemple des espèces chimiques  
 5 largement accessibles. Il est notamment possible de tester des combinaisons de ligands  $\Sigma_d$  et de complexes de l'iridium commerciaux, tels que les phosphites et phosphines et le dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)diiridium et le 1,5-cyclooctadiène (acétylacétonato)iridium L'intégration, dans la préparation de la composition silicone, d'une étape simple de préparation du complexe catalytique présente donc des avantages  
 10 bien évidents et parmi eux la possibilité de disposer de complexes catalytiques variés, adaptés aux circonstances (e.g. adaptés aux conditions de température et de durée de réticulation).

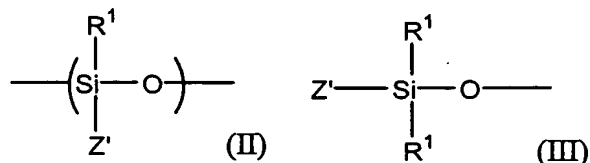
Ces complexes catalytiques sont en particulier intéressants pour préparer des réseaux silicone élastomères dans des conditions douces et économiques. Les applications  
 15 visées dans ce cas concernent notamment l'anti-adhérence papier où l'on souhaite remplacer les systèmes actuels par des systèmes moins onéreux et les mousses de silicones où l'on recherche à contrôler le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau. Pour la première application, il est préférable de contrôler la diffusion de l'hydrogène afin d'éviter la formation de bulles. Pour la seconde application, il faut gérer la taille des bulles, afin  
 20 d'optimiser les propriétés de la mousse finale. Ces résultats sont d'autant plus significatifs que la réactivité des espèces siloxaniques, notamment pour former des produits non linéaires (réticulés), n'est pas très élevée si on la compare à celle des hydrogénosilanes et des alcools dans la déshydrogénécondensation.

Sur le plan quantitatif, on emploie de 1 ppm à 1000 ppm, notamment de 1 ppm à  
 25 300 ppm d'iridium métal par rapport à la masse constituée par le mélange des huiles à  $\equiv\text{SiH}$  et  $\equiv\text{SiOH}$ . Lorsqu'il est question d'intervalles dans la présente demande, les bornes sont incluses.

Le complexe catalytique emploie notamment de 0,5 à 10, en particulier de 0,5 à 5, plus particulièrement de 0,5 à 2 moles de ligand  $\Sigma_d$  pour 1 mole d'Ir. Suivant le mode de  
 30 réalisation préféré de l'invention, on emploie de 0,75 à 1,5, notamment de 0,75 à 1,25 et mieux encore 1 mole de ligand  $\Sigma_d$  pour 1 mole d'Ir.

L'espèce siloxanique -A- à motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  est de préférence choisie parmi les espèces qui possèdent au moins un motif de formule (II) et qui sont terminées par des

motifs de formule (III), ou parmi les espèces cycliques (comportant en général de 3 à 12 Si) constituées de motifs de formule (II), ces formules étant représentées ci-dessous :



5 dans lesquelles :

- les symboles  $\text{R}^1$ , sont identiques ou différents et représentent :

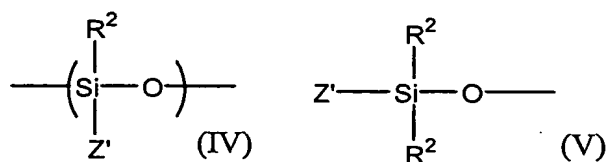
- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoxyles contenant de 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :

- H,
- un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour  $\text{R}^1$ ,

avec, par molécule, au moins un des symboles Z représentant H.

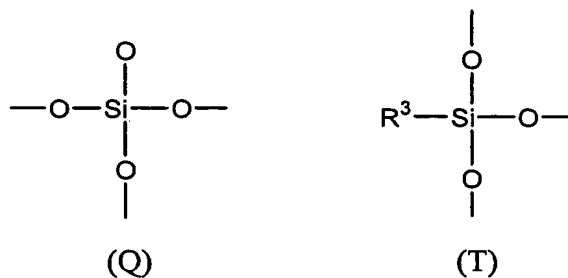
S'agissant des espèces siloxaniques -B- à motifs réactifs  $\equiv\text{SiOH}$ , sont notamment  
 25 retenues dans le cadre de l'invention, celles possédant au moins un motif de formule (IV) et terminées par des motifs de formule (V), ou des espèces cycliques (comportant en général de 3 à 12 Si) constituées de motifs de formule (IV), ces formules étant représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- les symboles  $\text{R}^2$  sont identiques ou différents et représentent :
    - 5        • un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
    - 10       • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
    - 15       • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué,
    - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant de 1 à 3 atomes de carbone,
  - les symboles  $\text{Z}'$  sont semblables ou différents et représentent :
    - 20       • un groupement hydroxyle,
    - un groupement répondant à la même définition que celle ci-dessus pour  $\text{R}^2$ ,
- 20aavec, par molécule, au moins un des symboles  $\text{Z}'$  représentant OH.

Les espèces de type -A- et -B- peuvent également inclure dans leur structure des motifs dits (Q) ou (T) définis comme indiqué ci-après :

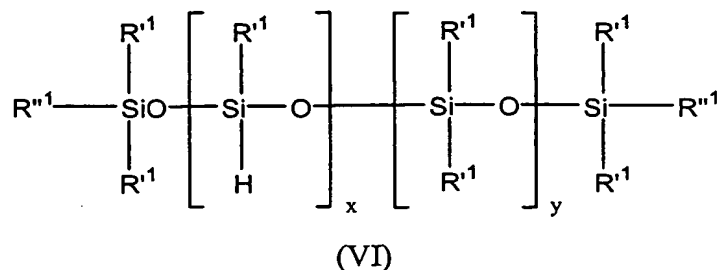


- 25    avec  $\text{R}^3$  pouvant représenter l'un des substituants proposés pour  $\text{R}^1$  ou  $\text{R}^2$ .

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les polyorganosiloxanes - A- utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiH par molécule.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les polyorganosiloxanes -B- utilisés comportent de 1 à 50 motifs SiOH par molécule.

Selon un mode de réalisation préféré, les polyorganosiloxanes -A- répondent à la formule générale (VI) :



dans laquelle :

- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200,

- R<sup>1</sup> et R<sup>''1</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

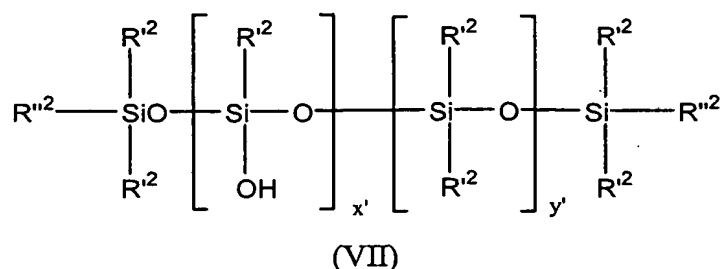
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué,

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,

- R<sup>''1</sup> pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux R<sup>''1</sup> (de préférence les deux) correspondent à l'hydrogène quand x = 0.

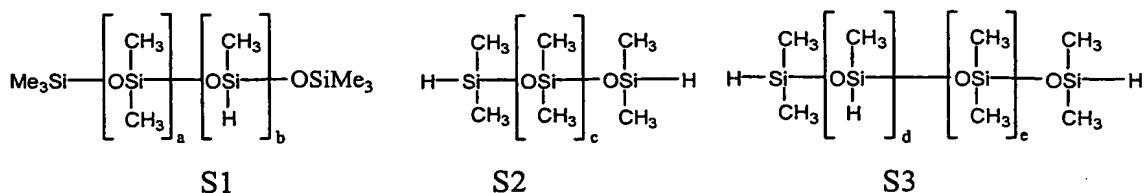
Selon un mode de réalisation préféré, les polyorganosiloxanes -B- répondent à la formule générale (VII) :



dans laquelle :

- x' et y' représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,
- R''<sup>2</sup> et R'''<sup>2</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement,
- R'''<sup>2</sup> pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux R''<sup>2</sup> (de préférence les deux) correspondent à OH quand x' = 0.

Convienent tout particulièrement à l'invention à titre de polyorganosiloxanes -A- les composés suivants :



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule S1 :

0 ≤ a ≤ 150 de préférence 0 ≤ a ≤ 100 de préférence 0 ≤ a ≤ 20, et

$1 \leq b \leq 55$  de préférence  $10 \leq b \leq 55$  de préférence  $30 \leq b \leq 55$

- dans le polymère de formule S2 :

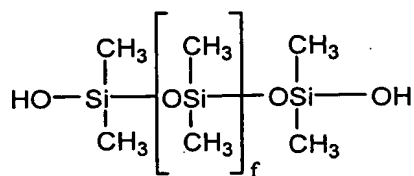
$$0 \leq c \leq 15$$

- dans le polymère de formule S3 :

5  $5 \leq d \leq 200$  de préférence  $20 \leq d \leq 50$ , et

$2 \leq e \leq 50$  de préférence  $10 \leq e \leq 30$ .

Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de polyorganosiloxanes -B- les composés de formule



10

S4

avec  $1 \leq f \leq 1200$  de préférence  $50 \leq f \leq 400$ , et plus préférentiellement encore  $150 \leq f \leq 250$ .

Dès lors que les espèces siloxaniques -A- et -B- sont des oligomères, des polymères, ils peuvent être décrits comme indiqué ci-après.

15 Le POS -A- peut être linéaire (e.g. (VI)), ramifié ou cyclique. Pour des raisons économiques, sa viscosité est de préférence inférieure à 100 mPa.s à 25°C; les radicaux organiques identiques ou différents sont de préférence méthyle, éthyle et/ou phényle. Lorsque le POS est linéaire, les atomes d'hydrogène des fonctions  $\equiv\text{SiH}$  sont liés directement aux atomes de silicium situés en bout(s) de chaîne et/ou dans la chaîne.

20 A titre d'exemple de constituant -A- linéaire, on peut citer les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités triméthylsiloxyl et/ou hydrogénodiméthylsiloxyl.

Parmi les polymères cycliques, peuvent être cités ceux répondant aux formules suivantes :



25 A titre d'exemples concrets de polymères ramifiés peuvent être cités :



ainsi que ceux constitués de motifs  $\text{SiOH}_2$  et  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$  de rapport  $\text{CH}_3/\text{Si}$  de 1 à 1,5.

Le constituant -B- peut présenter une viscosité pouvant atteindre 200 000 mPa.s. Pour des raisons économiques, on choisit un constituant dont la viscosité est généralement  
30 de l'ordre de 20 à 10 000 mPa.s.

Les groupes organiques identiques ou différents généralement présents dans les huiles ou gommes  $\alpha,\omega$ -hydroxylées sont les radicaux méthyle, éthyle, phényle, trifluoropropyle. De préférence, au moins 80 % en nombre desdits groupes organiques sont des groupes méthyles liés directement aux atomes de silicium. Dans le cadre de la présente invention, on préfère plus spécialement les  $\alpha,\omega$ -bis(hydroxy)polydiméthylsiloxanes.

Les espèces -B- peuvent comprendre des résines à fonctions silanol présentent par molécule au moins un des motifs  $R'SiO_{0,5}$  (motif M) et  $R'^2SiO$  (motif D), en association avec au moins un des motifs  $R'SiO_{0,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q). Les radicaux  $R'$  généralement présents sont méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle. Comme exemples de résines, on peut citer les résines MQ(OH), MDQ(OH), TD(OH) et MDT(OH).

Il est possible de mettre en œuvre des solvants des POS -A- ou -B-, de façon à régler la viscosité de la composition. A titre d'exemples de tels solvants classiques de polymères silicones, on peut citer les solvants de type aromatique tels que xylène et toluène, les solvants aliphatiques saturés tels que hexane, heptane, White-Spirit®, tétrahydrofurane et diéthyléther, les solvants chlorés tels que chlorure de méthylène et perchloroéthylène. Dans le cadre de la présente invention, on préférera toutefois ne pas utiliser de solvant.

Les quantités respectives en espèces siloxaniques -A- et -B- sont également déterminantes pour la bonne conduite de la déshydrogénécondensation de la composition selon l'invention.

Ainsi, le ratio  $\equiv SiH/\equiv SiOH$  est avantageusement compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 50 et, plus préférentiellement encore entre 2 et 25.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un inhibiteur ou retardateur de réticulation -D-. Un tel constituant est en général utilisé pour conférer à la composition prête à l'emploi, une certaine durée de vie en pot (« pot-life »). En jouant d'une part sur la nature de l'ensemble catalytique et sur sa concentration dans la composition (dont il découle une vitesse de réticulation donnée) et d'autre part sur la nature du retardateur et sur sa concentration, il est possible d'ajuster la durée de vie en pot. L'activité de l'ensemble catalytique est restituée par chauffage (thermoactivation). Le retardateur est de préférence choisi parmi les alcools acétyléniques (éthynylcyclohexanol : ECH) et/ou les diallylmaléates et/ou les triallylisocyanurates et/ou les dialkylmaléates (diéthylmaléates et/ou les dialkylalcynylédicarboxylates) (diéthyleacéthylène dicarboxylate) ou bien encore parmi les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques

et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinylcyclotétrasiloxane étant particulièrement préféré, ou les maléates alkylés.

Les alcools acétyléniques (voir par exemple FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874) sont les retardateurs préférés. Il s'agit notamment de ceux répondant à la formule  
5 suivante :



dans laquelle :

- .  $R^1$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- .  $R^2$  est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- 10 les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$  et l'atome de carbone situé en alpha de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- le nombre total d'atomes de carbone contenu dans  $R^1$  et  $R^2$  étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point  
15 d'ébullition supérieur à 250°C. On peut citer à titre d'exemples :

- . l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- . le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- . le diphényl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- 20 . l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- . le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel retardateur est notamment présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des composés -A- et -B-.

25 La composition selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs résines POS -E-. Ces résines sont des oligomères ou polymères POS ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles sont présentes sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R^*_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $R^*_2SiO$  (motif D),  $R^*SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.  
30

Les radicaux  $R^*$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1$ - $C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2$ - $C_4$ , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux  $R^*$  alkyles, les radicaux



méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux R\* alcényles, les radicaux vinyliques. On doit comprendre que dans les résines POS -E- du type précité, pour une partie d'entre eux, les radicaux R\* sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés -E-, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemples de résines -E- qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinyliques ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine -E- de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut également contenir une charge -F-, de préférence minérale et choisie parmi les matières siliceuses ou non.

Quand il s'agit de matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante. Les charges siliceuses renforçantes sont de préférence choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges. Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées. Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 100 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircon, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise  
5 entre 5 et 30 %, de préférence entre 7 et 20 %, en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Naturellement, la composition peut être enrichie à l'aide de toutes sortes d'additifs selon les applications finales visées.

Dans l'application anti-adhérence sur supports souples (papier ou film polymère),  
10 la composition peut comprendre un système modulateur d'adhérence sélectionné parmi les systèmes connus. Il peut s'agir de ceux décrits dans le brevet français FR-B-2 450 642, le brevet US-B-3,772,247 ou la demande de brevet européen EP-A-0 601 938. A titre d'exemples, on peut citer les modulateurs à base :

- de 96 à 85 parties en poids d'au moins une résine polyorganosiloxane (A)  
15 réactive de type : MD<sup>Vi</sup>Q, MM<sup>Vi</sup>Q, MD<sup>Vi</sup>T, MM<sup>Héxényle</sup>Q ou MM<sup>Allyloxypropyle</sup>Q,
- de 4 à 15 parties en poids d'au moins une résine (B) non réactive de type: MD'Q, MDD'Q, MDT', MQ ou MDQ.

D'autres additifs fonctionnels de cette composition, peuvent être des agents de  
20 stabilisation, des bactéricides, des photosensibilisateurs, des fongicides, des inhibiteurs de corrosion, des agents antigels, des agents de mouillage, des antimousses, des latex synthétiques, des colorants ou des acidifiants.

Parmi les additifs classiques, on peut citer également les promoteurs d'adhérence tels que par exemple ceux comprenant au moins un organosilane alcoxylé, au moins un  
25 composé organosilicié époxydé, et au moins un chélate de métal et/ou un alcoxyde métallique par exemple VTMO (VinylTriMéthoxySilane), GLYMO (GLYcideoxypropyltriMéthOxysilane), TTB (titanate de tertibutyle).

Cette composition peut être une solution ou une émulsion. Dans ce dernier cas, elle peut comporter alors au moins un tensioactif et éventuellement au moins un agent de  
30 fixation du pH tel que  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  et/ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ .

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'un complexe catalytique de l'iridium tel que défini dans la présente demande, comme catalyseur de déshydrogénécondensation d'une composition silicone réticulant par

déshydrogénécondensation, cette composition étant définie par ailleurs dans la présente demande.

La présente invention a encore pour objet les complexes catalytiques susceptibles d'être obtenus conformément à l'invention, en faisant réagir au moins un complexe de  
5 l'iridium tel que défini supra, et au moins un ligand tel que défini supra.

Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition telle que définie ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on effectue une déshydrogénécondensation entre lesdits  
10 composés -A- et -B- et en ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation du complexe catalytique -C-. Le complexe catalytique conforme à l'invention peut être préparé dans une première étape, par mélange des espèces susmentionnées, comme décrit supra.

Selon une autre variante de l'invention, l'invention concerne un procédé de préparation d'un polyorganosiloxanes branché comprenant au moins deux chaînes  
15 polyorganosiloxanes reliées entre elles par un groupement siloxyle Si-O-Si dans lequel on effectue une réaction de déshydrogénécondensation entre un monomère, oligomère ou polymère organosiloxane A' comprenant des motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  et un monomère, oligomère ou polymère organosiloxane B' comprenant des motifs réactifs  $\equiv\text{SiOH}$  caractérisé en ce que ladite réaction de déshydrogénécondensation est effectuée en  
20 présence du complexe catalytique C défini comme ci-dessus ou selon l'une des revendications 1 à 15 et éventuellement initiée par thermoactivation. Selon un mode préférentiel, le ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est supérieur à 1.

Le complexe catalytique peut soit être ajouté au mélange des composés A et B, par exemple des polymères du type S1 ou S2 ou S3 avec un polymère du type S4, soit, de  
25 préférence, être au préalable mélangé avec le composé B, par exemple le polymère du type S4, avant d'être mis en présence du composé A, par exemple le polymère S1 ou S2 ou S3. Généralement, les mélanges sont réalisés sous agitation à température ambiante.

Le complexe catalytique peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant.

30 La solution de complexe catalytique peut par exemple être utilisée pour préparer un bain avec le ou les monomères, oligomères et/ou polymères à polymériser et/ou réticuler par déshydrogénécondensation, de manière que la concentration du ou des

complexes catalytiques présents soit comprise entre 0,01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0,05 et 0,5%.

Les solvants utilisables peuvent notamment être des alcools encombrés, des esters, des éthers, des solvants aromatiques, l'eau à l'état de traces et les carbonates. Pour les  
5 alcools, on peut citer l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique. Pour les éthers, on peut citer le di-n-butyléther. Pour les esters, on peut citer le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salicylate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants sont le toluène et le tétrahydrofurane.

10 La préparation de la composition silicone selon l'invention, utilisable notamment comme base d'enduction pour la réalisation de revêtements anti-adhérents à caractère hydrofuge s'effectue à l'aide des moyens et selon les méthodologies de mélange bien connues de l'homme de l'art qu'il s'agisse de compositions avec ou sans solvants ou d'émulsions.

15 L'invention concerne également un procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support - de préférence souple -, caractérisé en ce qu'il comprend l'application, sur ce support, d'une composition telle que définie ci-dessus, en mettant en œuvre de préférence des POS -A- et -B- tels que définis ci-dessus, puis à faire en sorte que la réticulation intervienne.

20 Conformément à ce procédé, les compositions peuvent être appliquées à l'aide de dispositifs utilisés sur les machines industrielles d'enduction du papier tels qu'une tête d'enduction à rouleaux, e.g. à cinq rouleaux, des systèmes à lames d'air ou à barre égalisatrice, sur des supports ou matériaux souples, puis durcies par circulation dans des dispositifs de chauffage appropriés, tels que fours-tunnels chauffés à 70-200°C ; le temps  
25 de passage dans ces fours est fonction de la température ; celui-ci est généralement de l'ordre de 5 à 15 secondes à une température de l'ordre de 100°C et de l'ordre de 1,5 à 3 secondes à une température de l'ordre de 180°C.

Lesdites compositions peuvent être déposées sur tout matériau ou substrat souple tel que papiers de types divers (e.g. supercalendré, couché, glassine), cartons, feuilles de  
30 cellulose, feuilles en métal, films de matière plastique (polyester, polyéthylène, polypropylène, etc.).

Les quantités de compositions déposées peuvent être de l'ordre de 0,5 à 2 g par m<sup>2</sup> de surface à traiter, ce qui correspond au dépôt de couches de l'ordre de 0,5 à 2 µm.

Les matériaux ou supports ainsi enduits peuvent ultérieurement être mis en contact avec des matières adhésives quelconques, e.g. caoutchoucs, acryliques ou autres, sensibles à la pression. La matière adhésive est alors aisément détachable dudit support ou matériau.

Les supports souples revêtus d'un film silicone anti-adhérent peuvent être par exemple:

- un ruban adhésif dont la face interne est enduite d'une couche d'adhésif sensible à la pression et dont la face externe comporte le revêtement silicone anti-adhérent ;
- ou un papier ou un film polymère de protection de la face adhésive d'un élément autocollant ou adhésif sensible à la pression ;
- 10 - ou un film polymère du type polychlorure de vinyle (PVC), Polypropylène, Polyéthylène ou Polyéthylènetéréphtalate.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de faire réticuler une composition telle que définie ci-dessus, en mettant en œuvre de préférence  
15 des POS A et B tels que définis ci-dessus, en faisant en sorte qu'au moins une partie de l'hydrogène gazeux formé ne soit pas évacuée du milieu réactionnel.

Les compositions selon l'invention sont utiles dans le domaine des revêtements anti-adhérents sur les peintures, de l'encapsulation de composants électriques et électroniques, des revêtements pour textiles, ainsi que dans le domaine du gainage de  
20 fibres optiques.

L'invention a également pour objet tous revêtements obtenus par réticulation d'une composition comprenant des espèces siloxaniques -A- à motifs réactifs SiH, e.g. de type S1, S2, S3, telles que définies ci-dessus, et des espèces siloxaniques -B-, e.g. de type S4, telles que définies ci-dessus. Ces revêtements peuvent être de type vernis, revêtement  
25 adhésif, revêtement anti-adhérent et/ou encre.

L'invention vise également :

- tous articles constitués d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition susvisée réticulée et/ou polymérisée thermiquement ;
- ainsi que la mousse silicone réticulée, notamment une mousse obtenue par réticulation  
30 d'une composition comprenant les espèces S1 et/ou S2 et/ou S3 à titre de composants -A- et l'espèce de type S4 à titre de composants -B- , avec production d'hydrogène gazeux par déshydrogénécondensation.

La présente invention a également pour objet les résines ou polymères susceptibles d'être obtenus à partir des compositions décrites précédemment.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide d'exemples non limitatifs de mise en œuvre.

## 5           **EXEMPLES**

### **Exemples 1 à 10 et Contre-exemple 1**

#### **Mode opératoire général pour les exemples 1 à 10 :**

Un mélange d'huiles silicone est préparé à partir des huiles réactives suivantes :

- 10       - Une huile polyméthylhydrogénosiloxane, contenant 1600 meq SiH/100g et ayant une viscosité de 30mPa.s, ci-après huile SiH,
- Une huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée contenant 14 meq SiOH/100g et ayant une viscosité de 750mPa.s, ci-après huile SiOH.

15       Par ailleurs, les quantités voulues de complexe d'iridium  $[\text{IrClCod}]_2$  et de ligand  $\Sigma_d$  sont pesées dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, puis diluées avec une faible quantité de toluène désulfuré (0.5ml). A cette solution, est ajoutée la quantité nécessaire du mélange d'huiles silicone préformé. Les mesures de temps débutent à ce moment, en même temps que l'agitation magnétique démarre.

20       Après agitation à température ambiante, le temps de prise en masse (réticulation) est mesuré. Les conditions et les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

#### **Mode opératoire général pour le contre-exemple 1**

Un mélange d'huiles silicone est préparé à partir des huiles réactives suivantes :

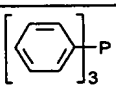
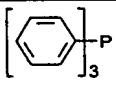
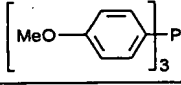
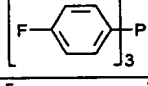
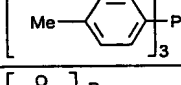
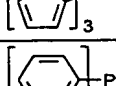
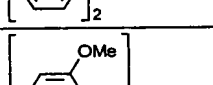
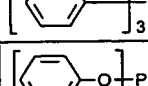
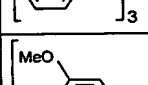
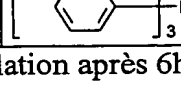
- 25       - Une huile polyméthylhydrogénosiloxane, contenant 1600 meq SiH/100g et ayant une viscosité de 30mPa.s, ci-après huile SiH,
- Une huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -dihydroxylée contenant 14 meq SiOH/100g et ayant une viscosité de 750mPa.s, ci-après huile SiOH.

30       Par ailleurs, les quantités voulues de complexe d'iridium  $[\text{IrClCod}]_2$  sont pesées dans un flacon de 30ml muni d'un agitateur magnétique, puis diluées avec une faible quantité de toluène désulfuré (0.5ml). Après 10 minutes d'agitation, la quantité nécessaire du mélange d'huiles silicone préformé est ajoutée à cette solution. Les mesures de temps débutent à ce moment, en même temps que l'agitation magnétique démarre.

Après agitation à température ambiante, le temps de prise en masse (réticulation) est mesuré.

Les conditions et le résultat sont regroupés dans le tableau 1.

**TABLEAU 1 - RESULTATS**

	[IrClCod] <sub>2</sub> (mg)	Ligand $\Sigma_d$		Huile SiOH (g)	Huile SiH (g)	Ratio molaire			Réticulation  Temp. ambiante
		Nature	(mg)			$\Sigma_d$ /Ir	SiH/ SiOH	Ir/ SiOH	
Contre-Ex 1	2.2	-	0	11.1	0.19	-	2	$4.2 \times 10^{-3}$	NR *
Ex 1	4.7		3.8	23.5	0.4	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	2 min
Ex 2	3.5		5.6	17.5	0.3	2	2	$4.2 \times 10^{-3}$	1h
Ex 3	5		4.3	25	0.43	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	2 min
Ex 4	4.8		4.3	24	0.41	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	2 min
Ex 5	3.9		3.5	19.5	0.34	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	4 min
Ex 6	3.4		2.5	17	0.29	1.1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	7 min
Ex 7	3.5		2.7	17.5	0.3	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	7 min
Ex 8	4		4.0	20	0.34	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	12 min
Ex 9	3.5		3.0	17.5	0.3	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	18min
Ex 10	3.5		3.5	17.5	0.3	1	2	$4.2 \times 10^{-3}$	3 min

\* NR : Pas de réticulation après 6h d'agitation à t.a.

5

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.



## REVENDICATIONS

- o 1. Composition silicone réticulable par déshydrogéné-condensation, cette  
 5 composition comprenant :
- o -A- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane ayant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  ;
  - o -B- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane présentant, par molécule, au moins un motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  ;
  - 10 o -C- au moins un complexe catalytique ;
  - o -D- éventuellement au moins un inhibiteur ou retardateur de réticulation ;
  - o -E- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane (POS) ;
  - o -F- éventuellement au moins une charge ;
- 15 caractérisée en ce que le complexe catalytique -C- est un complexe de l'iridium susceptible d'être obtenu en faisant réagir ensemble :
- C1- d'une part un complexe de l'iridium de formule (I) :



dans laquelle :

20 1/ n est 1 ou 2 et:

- si n est 1,  $\Sigma$  est un ligand LX radicalaire à 3 électrons, de préférence un ligand dérivé de l'acétylacétone, d'un  $\beta$ -cétoester, d'un ester malonique, d'un composé allylé, d'un carbamate, d'un dithiocarbamate, d'un acide carboxylique ;

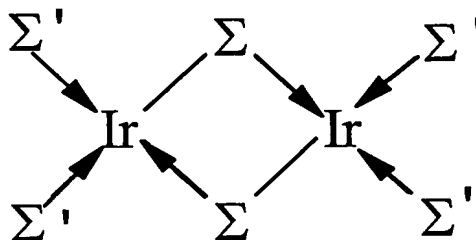
25 - si n est 2,  $\Sigma$  est un ligand radicalaire X à 1 électron pontant les 2 atomes d'iridium, ayant une fonction de ligand X à 1 électron pour 1 atome d'iridium et de ligand LX à 3 électrons pour l'ensemble des 2 atomes d'iridium, notamment un ligand choisi parmi les halogéno, alcoxy, aryloxy.

2/  $\Sigma'$ , identiques ou différents, représentent chacun un ligand L à 2 électrons, choisi  
 30 notamment parmi : les donneurs d'un doublet de liaison  $\pi$ , tels que oléfines, alcynes, doubles liaisons C=O d'un aldéhyde ou d'une cétone, C=N, C=S ; les donneurs d'un doublet de liaison  $\sigma$ , tels que les liaisons H-H (dihydrogène), les liaisons H-Si notamment

dans les silanes ( $\text{H-SiR}_3$ ) ; et les ligands organophosphorés,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{NR}_3$ , THF ;

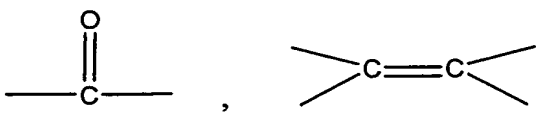
-C2- d'autre part un ligand  $\Sigma_d$  choisi parmi  $R_2S$ ,  $R_2O$ ,  $NR_3$ , les carbènes, les organophosphorés de formule  $P(OR)_p(R)_q$  avec p et q allant de 0 à 3, sachant que  $p+q = 3$ .

5        2.        Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que  $n=2$  et le complexe de l'iridium est un complexe dimère de formule (I') suivante :



dans laquelle

- 10
- $\Sigma$  est un ligand radicalaire X à 1 électron pontant les 2 atomes d'iridium, ayant une fonction de ligand X à 1 électron pour 1 atome d'iridium et de ligand LX à 3 électrons pour l'ensemble des 2 atomes d'iridium, notamment un ligand choisi parmi les halogéno, alcoxy, aryloxy.
  - $\Sigma'$  sont des ligands L à 2 électrons formés de groupes hydrocarbonés comprenant au moins un motif



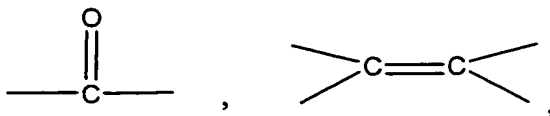
de préférence de groupes hydrocarbonés comprenant le second motif, plus préférentiellement avec les deux  $\Sigma'$  portés par le même atome Ir étant portés par la même molécule.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que n est 1 et  $\Sigma$  est  
20 choisi parmi les ligands acétylacétonato, allyle, cyclopropényle, carboxylato, carbamato, dithiocarbamato, plus particulièrement acétylacétonato et allyle, de préférence acétylacétonato.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que n est 2 et  $\Sigma$  est un ligand choisi parmi halogéno, plus particulièrement chloro, et alcoxy.

25            5.        Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les ligands  $\Sigma'$ , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent chacun un ligand L à 2 électrons choisi parmi les groupes hydrocarbonés comprenant au moins un

motif



les groupes hydrocarbonés étant linéaires, ramifiés, aromatiques ou (poly)cycliques, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. O, S, N), et comportant de 2 à 18 C.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les deux ligands  $\Sigma'$  liés au même atome Ir sont des fonctionnalités portées par une même molécule.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que cette molécule est le 1,5-cyclooctadiène.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les ligands  $\Sigma'$  sont de type  $P(OR)_p(R)_q$  avec p et q allant de 0 à 3, sachant que  $p+q = 3$ , de préférence phosphines  $PR_3$  et phosphites  $P(OR)_3$ .

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ligand  $\Sigma_d$  est un organophosphoré de formule  $P(OR)_p(R)_q$  avec p et q allant de 0 à 3, sachant que  $p+q = 3$ , de préférence une phosphine  $PR_3$  ou une phosphite  $P(OR)_3$ ; formules dans lesquelles les radicaux R, identiques ou différents, sont des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 30 C, de préférence de 1 à 12 C; des radicaux alkyle comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C; des radicaux aryle ou aralkyle, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques ou hétéroaromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C; le ou les cycles sont éventuellement substitué(s) par un ou plusieurs, notamment de 1 à 2, groupes tels que alcoxy, halogénure, amino, alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

10. Composition selon l'une des revendications 1-2 et 4-9, caractérisée en ce que  $n=2$  et le complexe dimère de l'iridium est le dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)diiridium(I).

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le ligand  $\Sigma_d$  est choisi dans le groupe consistant en triphénylphosphine et tris(paraméthoxyphényl)phosphine.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le complexe

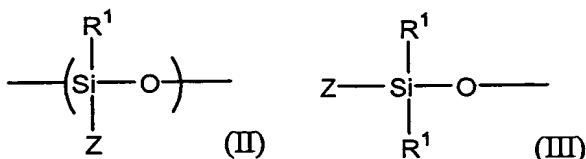
catalytique -C- est le produit du mélange du dichlorure de bis(1,5-cyclooctadiène)diiridium(I) et de la triphénylphosphine.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 ppm à 1000 ppm, de préférence de 1 ppm à 300 ppm d'iridium métal par rapport à la masse constituée par le mélange des huiles à  $\equiv\text{SiH}$  et  $\equiv\text{SiOH}$ .

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le complexe catalytique emploie de 0,5 à 10, en particulier de 0,5 à 5, plus particulièrement de 0,5 à 2 moles de ligand  $\Sigma_d$  pour 1 mole d'Ir.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le complexe catalytique emploie de 0,75 à 1,5, notamment de 0,75 à 1,25 et mieux encore 1 mole de ligand  $\Sigma_d$  pour 1 mole d'Ir.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes -A- à motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  possèdent au moins un motif de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

20 - les symboles  $\text{R}^1$ , identiques ou différents et représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- 25 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone,

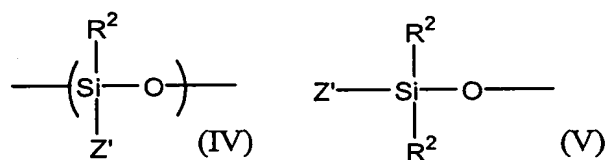
30

substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :

- un radical hydrogène,
- 5      • un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour  $R^1$ , avec, par molécule, au moins des symboles Z représentant H.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes -B-à motifs réactifs  $\equiv SiOH$  possèdent au moins un motif de formule (IV) et sont terminés par des motifs de  
10 formule (V) ou cycliques constitués de motifs de formule (IV) représentées ci-dessous :

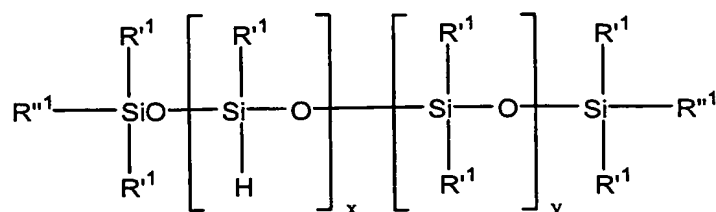


dans lesquelles :

- les symboles  $R^2$ , identiques ou différents et représentent :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - 15      • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
  - 20      • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
  - 25      • les symboles  $Z'$  sont semblables ou différents et représentent :
    - un groupement hydroxyle,
    - un groupement répondant à la même définition que celle ci-dessus pour  $R^2$ ,

30 avec, par molécule, au moins un des symboles  $Z'$  représentant OH.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -A- à motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  répondent à la formule générale (VI) :



5 dans laquelle :

- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200

-  $\text{R}^{\text{I}'}$  et  $\text{R}^{\text{II}'}$  représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

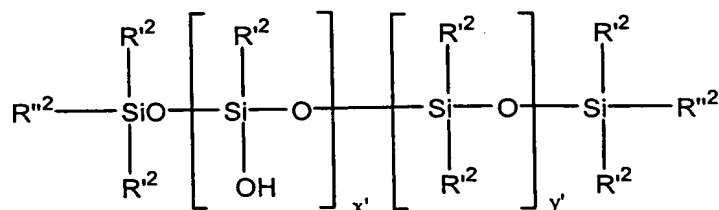
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,

-  $\text{R}^{\text{II}'}$  pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $\text{R}^{\text{I}'}$  (de préférence les deux) correspondent à l'hydrogène quand  $x = 0$ .

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -B- à motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  répondent à la formule générale (VII) :



dans laquelle :

-  $x'$  et  $y'$  représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,

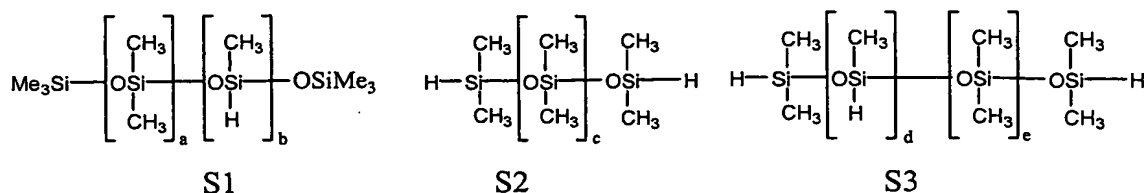
-  $R^{12}$  et  $R^{12}$  représentent indépendamment l'un de l'autre :

- 5           • un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- 10          • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement-sur la partie aryle,
- 15          -  $R^{12}$  pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle au moins l'un des radicaux  $R^{12}$  (de préférence les deux) correspondent à OH quand  $x' = 0$ .

20          20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  comportent de 1 à 50 motifs  $\equiv\text{SiH}$  actifs par molécule.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes à motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$  comportent de 1 à 50 motifs  $\equiv\text{SiOH}$  actifs par molécule.

25          22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -A- à motif réactif  $\equiv\text{SiH}$  réactif sont choisis parmi les composés de formule :



30          avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule S1 :

$0 \leq a \leq 150$  de préférence  $0 \leq a \leq 100$  de préférence  $0 \leq a \leq 20$ , et

$1 \leq b \leq 55$  de préférence  $10 \leq b \leq 55$  de préférence  $30 \leq b \leq 55$

- dans le polymère de formule S2 :

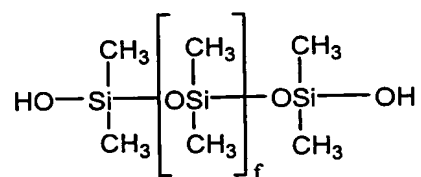
$0 \leq c \leq 15$

5 - dans le polymère de formule S3 :

$5 \leq d \leq 200$  de préférence  $20 \leq d \leq 50$ , et

$2 \leq e \leq 50$  de préférence  $10 \leq e \leq 30$

23- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes -B- à motif réactif  $\equiv\text{SiOH}$   
10 réactif sont choisis parmi les composés de formule



S4

avec  $1 \leq f \leq 1200$  de préférence  $50 \leq f \leq 400$  de préférence  $150 \leq f \leq 250$ .

24- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce  
15 que le ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est compris entre 1 et 100, de préférence entre 10 et 50 et, plus  
préférentiellement encore entre 15 et 45.

25- Procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition selon l'une  
quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue une  
déshydrogénécondensation entre lesdits composés -A- et -B- et en ce que ladite  
20 déshydrogénécondensation est initiée par thermoactivation du complexe catalytique -C-.

26- Procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un  
support - de préférence souple -, caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur ce  
support d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, puis à faire  
en sorte que la réticulation intervienne.

25 27- Procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée,  
caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur ce support d'une composition selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 24, puis à faire en sorte que la réticulation intervienne.



28- Revêtement obtenu par réticulation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.

29- Article constitué d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue d'un revêtement selon la revendication 28.

5 30- Mousse en silicone réticulée obtenu par réticulation d'une composition l'une quelconque des revendications 1 à 24.

31- Procédé de préparation d'un polyorganosiloxanes branché comprenant au moins deux chaînes polyorganosiloxanes reliées entre elles par un groupement siloxyle Si-O-Si dans lequel on effectue une réaction de déshydrogénécondensation entre un  
10 monomère, oligomère ou polymère organosiloxane A' comprenant des motifs réactifs  $\equiv\text{SiH}$  et un monomère, oligomère ou polymère organosiloxane B' comprenant des motifs réactifs  $\equiv\text{SiOH}$  caractérisé en ce que ladite réaction de déshydrogénécondensation est effectuée en présence du complexe catalytique C défini selon l'une des revendications 1 à 15 et éventuellement initiée par thermoactivation.

15 32- Procédé de préparation d'un polyorganosiloxanes branché selon la revendication 31 dans lequel le ratio  $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$  est supérieur à 1.